

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-089789

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

C30B 15/12

C30B 15/00

C30B 15/14

C30B 29/06

C30B 29/06

(21)Application number : 05-233957

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 20.09.1993

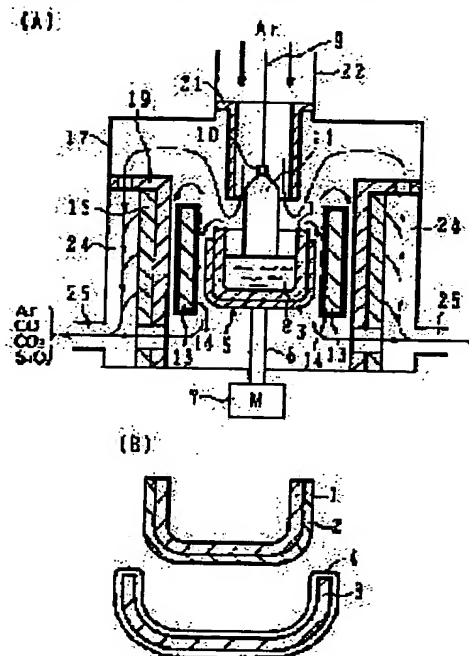
(72)Inventor : FUKUDA TETSUO

(54) SI CRYSTAL, METHOD FOR GROWING CRYSTAL AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a low-carbon silicon crystal by using a crucible of specified composite structure to grow an Si crystal.

CONSTITUTION: A composite crucible 5 is used in this Si crystal growth device. The crucible consists of a quartz crucible 1 for storing an Si source material and a graphite crucible 3 for holding the crucible 1. The entire surface of the crucible 3 is covered with a coating 4 formed with SiC, TiC, NbC, TaC, ZrC or their mixture. At least the face of the face of the crucible 1 in contact with the crucible 3 is covered with an Si₃N₄ coating 2, and the face in contact with molten Si is not coated but exposed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-89789

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	15/12			
	15/00	Z		
	15/14			
	29/06	A 8216-4G		
		5 0 2 B 8216-4G		

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-233957
(22) 出願日 平成5年(1993)9月20日

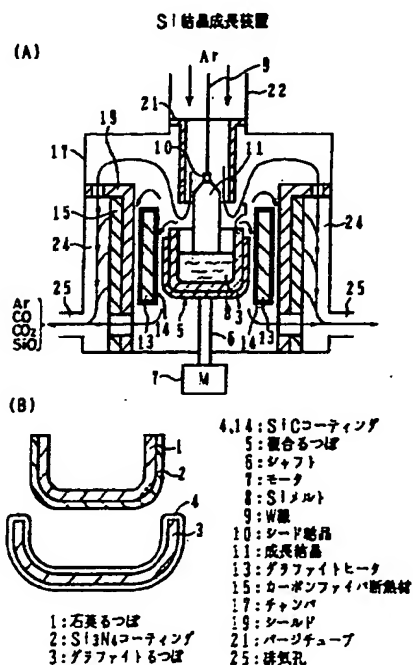
(71) 出願人 000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(72) 発明者 福田 哲生
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎

(54) 【発明の名称】 Si 結晶、結晶成長方法および結晶成長装置

(57) 【要約】

【目的】 結晶欠陥を制御したSi結晶、その製造方法、製造装置およびSi結晶を用いた機構に関し、低炭素濃度のシリコン結晶を提供することを目的とする。

【構成】 Siソース材料を収容するための石英製るつぼと、前記石英製るつぼを保持するためのグラファイト製るつぼと、前記グラファイト製るつぼの全表面を覆い、SiC、TiC、NbC、TaC、ZrCおよびこれらの混合物のいずれかで形成されたグラファイト製るつぼコーティングと、前記石英製るつぼの少なくともグラファイト製るつぼと接触する面を覆い、熔融Siと接する面は露出する窒化シリコン製コーティングとを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siソース材料を収容するための石英製るつば(1)と、

前記石英製るつばを保持するためのグラファイト製るつば(3)と、

前記グラファイト製るつば(3)の全表面を覆い、SiC、TiC、NbC、TaC、ZrCおよびこれらの混合物のいずれかで形成されたグラファイト製るつばコーティング(4)と、

前記石英製るつば(1)の少なくともグラファイト製るつばと接触する面を覆い、溶融Siと接する面は露出する窒化シリコン製コーティング(2)とを有するSiの結晶成長装置。

【請求項2】 さらに、前記石英製るつば(1)、グラファイト製るつば(3)を収容する気密チャンバ(17)と、

前記気密チャンバ(17)内で前記グラファイト製るつばの周囲に配置され、SiC、TiC、NbC、TaC、ZrCおよびこれらの混合物のいずれかで形成されたコーティングを備えたグラファイト製ヒータ(13)とを有する請求項1記載のSiの結晶成長装置。

【請求項3】 さらに、前記気密チャンバ(17)の内壁と結合し、中間空間を画定し、SiC、TiC、NbC、TaC、ZrCおよびこれらの混合物のいずれかで形成されたコーティングを備えたサーマルシールド(19)と、

前記中空空間内に配置されたカーボンファイバ断熱材(15)とを有する請求項2記載のSiの結晶成長装置。

【請求項4】 さらに、前記石英製るつば(1)上方に配置され、底部が開放した筒状部材(21)と、前記筒状部材の上方よりバージガスを導入し、前記中空空間より気密チャンバ外部にバージガスを排気するバージガス流路手段(24、25)とを有する請求項3記載のSiの結晶成長装置。

【請求項5】 前記筒状部材(21)がSiC、TiC、NbC、TaC、ZrCおよびこれらの混合物のいずれかで形成されたコーティングを備えた高融点金属の筒状部材で形成されている請求項4記載のSiの結晶成長装置。

【請求項6】 Siソース材料を収容するための石英製るつば(1)と、前記石英製るつばを保持するためのグラファイト製るつば(3)と、前記グラファイト製るつば(3)の全表面を覆い、SiC、TiC、NbC、TaC、ZrCおよびこれらの混合物のいずれかで形成されたグラファイト製るつばコーティング(4)と、前記石英製るつば(1)の少なくともグラファイト製るつばと接触する面を覆い、溶融Siと接する面は露出する窒化シリコン製コーティング(2)とを有するるつば内にSiソース材料を収容し、溶融させてSiメルトを形成

する工程と、

前記るつば内のSiメルトに種結晶を接触させ、種結晶を引き上げて種結晶上にSi結晶を成長させる成長工程とを含むSiの結晶成長方法。

【請求項7】 さらに、前記成長工程の間、バージガスを成長結晶およびSiメルト表面上に流し、発生する酸化炭素ガスを排気する工程を含む請求項6記載のSiの結晶成長方法。

【請求項8】 約 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下の炭素濃度を有するシリコン結晶。

【請求項9】 さらに、約 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の炭素濃度を有する請求項8記載のシリコン結晶。

【請求項10】 さらに、固溶限度以下のB、Al、Ga、Inの少なくとも1種の不純物濃度を有する請求項8ないし9記載のシリコン結晶。

【請求項11】 さらに、固溶限度以下のP、As、Sbの少なくとも1種の不純物濃度を有する請求項8ないし9記載のシリコン結晶。

【請求項12】 約 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下の炭素濃度を有するシリコン層を有するウエハ。

【請求項13】 さらに、前記シリコン層が約 1.3×10^{18} 以上の炭素濃度を有する請求項12記載のウエハ。

【請求項14】 さらに、前記シリコン層が固溶限度以下のB、Al、Ga、Inの少なくとも1種の不純物濃度を有する請求項12ないし13記載のウエハ。

【請求項15】 さらに、前記シリコン層が固溶限度以下のP、As、Sbの少なくとも1種の不純物濃度を有する請求項12ないし13記載のウエハ。

【請求項16】 さらに、前記シリコン層上に形成されたエピタキシャル層を有する請求項12～15のいずれかに記載のウエハ。

【請求項17】 前記エピタキシャル層が固溶限度以下のB、Al、Ga、Inの少なくとも1種の不純物濃度を有する他のシリコン層である請求項16記載のウエハ。

【請求項18】 前記エピタキシャル層が固溶限度以下のP、As、Sbの少なくとも1種の不純物濃度を有する他のシリコン層である請求項16記載のウエハ。

【請求項19】 前記エピタキシャル層がGaAs、GaP、AlGaAsの少なくとも1種を主成分とする請求項12～15のいずれかに記載のウエハ。

【請求項20】 前記エピタキシャル層がシリコン層とシリコン-ゲルマニウム混晶層の交互層を含む請求項12～15のいずれかに記載のウエハ。

【請求項21】 さらに、前記シリコン層上に配置された酸化シリコン層と、

前記酸化シリコン層の上に配置された単結晶シリコン層とを有する請求項12～15のいずれかに記載のウエハ。

【請求項22】 約 $10 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下の炭素濃度と約 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の酸素濃度を有するシリコンで形成された弾性部材と、
前記弾性部材に応力を印加する手段とを有する機構。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Si結晶、その製造方法、製造装置およびSi結晶を用いた機構に関し、特に結晶欠陥を制御したSi結晶、その製造方法、製造装置およびSi結晶を用いた機構に関する。

【0002】今日、ULSI用シリコンウエハの90%以上がチョクラルスキ(Czochralski、以下CZと略す)法で成長したCZシリコン単結晶で形成されている。以下、主としてCZシリコン単結晶を例にとって説明する。

【0003】

【従来の技術】CZシリコン単結晶は、るつば内でSiを溶融させ、引上げ法によって成長させた結晶である。量産性に優れているが、るつば材料からの不純物が混入し易い。

【0004】また、るつば周囲にヒータを配置し、1400℃以上の高温に加熱するので、ヒータ等からの蒸発物も混入し易い。さらに、Siのソース材料は同属元素であるCを含み易い。

【0005】るつばは、通常内側を石英(SiO_2)、外側をグラファイトとした2重構成を有し、ヒータは通常グラファイトヒータで構成される。したがって、るつば、ヒータ等から酸素、炭素が混入し易い。

【0006】ULSIの高性能化のためには、基板となるシリコンウエハの有害な結晶欠陥密度を低減することが望まれる。また、ULSIの低価格化のためには、シリコンウエハの大口径化が望まれる。

【0007】高性能化の例を、ダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)を例にとって説明する。DRAMの特性の1つは、リフレッシュ時間の長さで与えられる。リフレッシュ時間は、DRAM中のキャパシタが電荷を蓄積できる時間(リテンション時間)に比例する。

【0008】シリコン結晶の結晶欠陥には、酸素がクラスタ状に析出した酸素析出物と呼ばれるものがある。酸素析出物は、電子-正孔の再結合中心となり、結晶内のキャリアのライフタイムを低下させる。

【0009】DRAMのシリコンウエハに酸素析出物が多量に存在すると、蓄積電荷が消滅し易く、リテンション時間が短くなる。高品質のDRAMを提供するには、ライフタイムの長い、したがってリテンション時間の長い結晶を用いる必要がある。

【0010】ULSIの低価格化には、ウエハを大口径化し、一連のプロセスでなるべく数多くのチップを生産することが望まれる。しかし、ウエハを大口径化する

と、熱処理プロセスにおいて、ウエハに作用する熱応力が増大する。

【0011】熱応力がウエハの降伏応力を上回ると、多数の転位が導入され、ウエハの反りが増大する。ウエハの反りは、リソグラフィ工程における焦点深度等との関係でプロセスの歩留り低下を招く。

【0012】半導体装置の製造プロセスにおいては、多くの熱処理プロセスがある。熱処理プロセスにおいて、ウエハ内に固溶している酸素が、核を中心として析出し、酸素析出物を形成する傾向がある。

【0013】結晶内に固溶している酸素は、転位を固着し、降伏応力を高める積極的機能を有するが、酸素析出物が形成されると、逆に降伏応力が低下する(たとえば、Lawrenceら Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 59, 389 (1986)、Yonenagaら J. Appl. Phys. 56, 2346 (1984)等)。また、析出物は、ウエハの反りを増大させる(Shimizuら J. Appl. Phys. 25, 68 (1986)等)。

【0014】したがって、今後大口径化が進んで、熱応力がますます増大することを考えると、析出物密度を低減し、降伏応力の低下を防ぎつつ、熱応力に強いウエハ、すなわち反り難いウエハを開発する必要がある。

【0015】炭素が酸素析出の核になることを実験的に示した報告が数多くある(Kishinoら J. Appl. Phys. 50, 8240 (1979)、Kishinoら Appl. Phys. Lett. 35, 213 (1979)、Matsushitaら J. Appl. Phys. 19, L101 (1980)等)。

【0016】炭素濃度が 10^{11} cm^{-3} 以上の領域において、酸素析出が炭素濃度の増大と共に多くなることが報告されている。したがって、酸素析出を防止するためには、低炭素濃度の結晶が望まれている。

【0017】しかしながら、従来のシリコン結晶成長技術によれば、 10^{11} cm^{-3} 以下の低炭素濃度の結晶を成長することは不可能、あるいは固化率の小さい部分以外では実現不可能であった。たとえば、特公昭56-21758号に示された方法では、固化率30%以下の部分においてのみ 10^{11} cm^{-3} 以下の低炭素濃度が実現されている。

【0018】また、特開平5-4358号においては、固化率85%以下の部分で $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下の低炭素濃度を実現したと報告されているが、炭素濃度の測定方法は赤外線吸収であり、この測定方法によれば、液体ヘリウム温度の測定においても信頼性のある測定限界は $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、シリコン結晶において、キャリアのライフタイムを長くし、降伏応力の低下を防止し、反りの増大を防止するためには、結晶中における炭素濃度の低下が望まれている。

【0020】本発明の目的は、低炭素濃度のシリコン結晶を提供することである。本発明の他の目的は、低炭素濃度のシリコン結晶を実現する結晶成長方法および結晶成長装置を提供することである。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明のSiの結晶成長装置は、Siソース材料を収容するための石英製るつぼと、前記石英製るつぼを保持するためのグラファイト製るつぼと、前記グラファイト製るつぼの全表面を覆い、SiC、TiC、NbC、TaC、ZrCおよびこれらの混合物のいずれかで形成されたグラファイト製るつぼコーティングと、前記石英製るつぼの少なくともグラファイト製るつぼと接触する面を覆い、溶融Siと接する面は露出する窒化シリコン製コーティングとを有する。

【0022】また、本発明のシリコン結晶は、約 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下の炭素濃度を有する。

【0023】

【作用】Siの結晶成長において、Siメルトに O_2 を供給し、Siメルト中のCと化学反応させ、COまたは CO_2 として蒸発させることにより、低炭素濃度を実現することができる。このような方法により、初めて約 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下の低炭素濃度を有するSi結晶が得られた。

【0024】Siメルトを収容するるつぼとして石英を用いると、Siメルトに O_2 を供給することができる。ところで、Siを溶融させるには、 1400°C 以上の高温を必要とする。このような高温での構造材料としてグラファイト（カーボン）は極めて有用である。ただし、グラファイトは酸素と接すると炭酸ガスに変化する。

【0025】石英製るつぼを保持する外側るつぼとしてグラファイトるつぼないしSiC等の炭化物コーティングを備えたグラファイトるつぼを用いると、このグラファイトないし炭化物コーティングと石英との間の反応により、石英中にCが混入し、石英中を移動してSiメルト中に溶け出すことにより、炭素濃度を所望の値に低減することが困難になる。

【0026】グラファイト製るつぼの表面を炭化物コーティングでコートし、炭素の蒸発を防止すると共に、石英製るつぼがグラファイト製るつぼと接する面において石英製るつぼを窒化シリコンでコーティングすることにより、炭化物コーティングと石英との反応を防止することができる。

【0027】このような構成により、Siメルト中に酸素を供給しつつ、石英中に炭素が供給されることを防止し、SiメルトへのCの供給を防止することが可能となる。

【0028】

【実施例】本発明の理解を容易にするため、本発明者らの先の研究を説明する。図3は、Si結晶中のキャリアのライフタイムと炭素濃度の関係を示すグラフである。

横軸は炭素濃度を対数スケールで示し、縦軸はライフタイムをリニアスケールで示す。

【0029】図のデータから明らかなように、炭素濃度が減少するにつれ、ライフタイムは向上している。ただし、従来入手できる結晶中の炭素濃度は、 10^{11} cm^{-3} 以上であったため、データはこの範囲に限られている。

【0030】キャリアのライフタイムは、結晶中の酸素析出物に大きく依存すると考えられる。すなわち、酸素析出物と炭素濃度とが後に説明するように強い関係を有し、ライフタイムと炭素濃度の関係が生じるものと考えられる。

【0031】酸素析出物は、炭素濃度のみに依存するとは限らない。そこで、本発明者らは、Si結晶を急冷し、点欠陥を誘起することにより、酸素析出物の量がどのように変化するかを調べた。Si結晶をN₂雰囲気中で 1290°C に40分間加熱し、種々の冷却速度で冷却した。

【0032】結果を図4に示す。図中、横軸は冷却速度を $^\circ\text{C}/\text{min}$ で示し、縦軸は析出酸素量を 10^{17} cm^{-3} を単位として示す。結晶を急冷すると、冷却速度が大きいほど高い密度の点欠陥が発生すると考えられる。図4のグラフは、冷却速度が高いほど析出酸素量が高いことを示し、点欠陥によって酸素の析出が促進されることを示している。

【0033】しかしながら、通常の熱プロセスにおいてウェハの冷却速度は $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下であり、このような遅い冷却速度においては、析出酸素量はほとんど変化しなくなっている。

【0034】すなわち、通常の半導体製造プロセスにおいて、熱プロセスによって誘起される点欠陥に起因する析出酸素は無視し得るものと考えられる。また、結晶成長においても結晶の成長速度は約 $1 \text{ mm}/\text{min}$ 程度であり、冷却速度は $30^\circ\text{C}/\text{min}$ である。

【0035】したがって、成長時の冷却プロセスも点欠陥密度を増大させるには至らないものと考えられる。したがって、ライフタイムを左右する析出酸素の原因としては、炭素濃度のみを考慮すればよいであろう。

【0036】本発明者ら（鈴木、福田）は、特願平4-243860号（92-11166）において、低炭素濃度のSi結晶成長方法を提案した。この結晶成長方法により、Si結晶中の炭素濃度を $3.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ まで低減することができた。なお、炭素濃度測定法としては、重水素照射による放射化分析を用いた。この測定法の検出限界は $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であり、 $3.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の炭素濃度には測定の信頼性がある。

【0037】そこで、本発明者らは本発明によるSi結晶も含め、炭素濃度による酸素析出量の変化を測定した。試料として、酸素濃度が $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、炭素濃度が $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の範囲のCZシリコン結晶を用い、 $(1300^\circ\text{C}, 0.5 \text{ 時間}) + (700^\circ\text{C},$

(5)

20時間) + (1000°C, 3~10時間)の熱処理を行なった。

【0038】図5に酸素析出量の炭素濃度依存性を示す。なお、最も炭素濃度の低い試料については炭素濃度を直接測定できなかったため、後述するように、偏析現象から炭素濃度は 10^{14} cm $^{-3}$ 以下であると結論した。この試料の測定値は、図中矢印を付して示してある。

【0039】図のグラフに示すように、最後の1000°Cの熱処理時間が長いほど酸素析出量は増加している。同一の熱処理に対しては、炭素濃度が減少するほど酸素析出量は減少している。しかしながら、炭素濃度が 1×10^{14} cm $^{-3}$ 以下の領域では、酸素析出量はほとんど変化していない。

【0040】なお、 1.0×10^{14} cm $^{-3}$ 以上の高炭素濃度の2種の試料は市販結晶である。また、酸素濃度の測定方法は、1100 cm $^{-1}$ 付近の赤外吸収によって行ない、換算係数は 4.81×10^{17} cm $^{-3}$ を用いた。減少した酸素濃度から酸素析出量を算出した。

【0041】上述の3段階の熱処理において、1300°C、0.5時間の熱処理は、溶体化処理と言われ、炭素以外の析出要因を全ての試料の間において一致させるためのものである。

【0042】次の700°C、20時間の熱処理は、析出核を形成するための処理である。また、最後の1000°C、3~10時間の熱処理は、形成された析出核の回りに酸素原子を集積させて酸素析出物を形成するための熱処理である。なお、これらはULSIプロセスの中の典型的な熱処理である。

【0043】図5のグラフから明らかなように、炭素濃度が 10^{13} cm $^{-3}$ 以上のシリコンウエハは、従来入手できず、新たに得られた 10^{13} cm $^{-3}$ 以下のウエハより酸素析出量がかなり多い。そのため、従来のシリコンウエハにおいては、ウエハの反りや素子の劣化が生じているものと考えられる。

【0044】なお、酸素析出量はSi結晶中の酸素濃度に依存する。図6は、酸素析出量の酸素濃度依存性を示すグラフである。横軸は酸素濃度を 10^{18} cm $^{-3}$ の単位で示し、縦軸は酸素析出量を 10^{17} cm $^{-3}$ の単位で示す。このグラフに示されるように、酸素濃度を 1.3×10^{18} cm $^{-3}$ 以下に低減すると、熱処理後も酸素がほとんど析出しない。

【0045】酸素濃度は低ければ低いほどよいわけではない。転位の固着応力は、酸素濃度にほぼ比例する(たとえば、Maroudas et al., Defects in Silicon II, The Electrochemical Society, Pennington, NY (1991), pp.181)。

【0046】たとえば、酸素濃度を 1.8×10^{18} cm $^{-3}$ から 1.3×10^{18} cm $^{-3}$ に低減すると、結晶の強度は約28%低下する。結晶の強度を保つ観点からは、酸素濃度は高いことが望ましい。

【0047】しかしながら、従来のSi結晶においては、高酸素濃度は高酸素析出量を意味し、強度とライフタイム等の両観点から妥協的な酸素濃度を決定していた。酸素濃度が高く、酸素析出量の少ない結晶を得ることはできなかった。

【0048】以上説明した本発明者らの先の研究により、低炭素濃度を実現すれば、酸素析出を減少させ、かつウエハの機械的強度を高く維持することが可能になる。また、炭素濃度が 1×10^{14} cm $^{-3}$ 以下では、酸素析出量は炭素濃度にほとんど依存しなくなる。したがって、結晶の機械的強度も 1×10^{14} cm $^{-3}$ 以下の炭素濃度では炭素濃度に依存しないようにできると結論できる。

【0049】このため、ULSIプロセスにおいて、結晶欠陥が極めて形成されにくく、かつ高強度である使いやすいウエハが提供される。このように、物性的および機械的に優れた特性を有するSi結晶の製造方法を以下に説明する。

【0050】このように、炭素濃度が約 1.0×10^{14} cm $^{-3}$ 以下のSi結晶は、炭素濃度が 1.0×10^{13} cm $^{-3}$ 以上の結晶と異なり、優れた特徴を有する。以上説明した炭素濃度低減の効果は、酸素濃度が 1.8×10^{18} cm $^{-3}$ のSi結晶に対して実験的に確かめられた。酸素濃度が 1.8×10^{18} cm $^{-3}$ 以下の低酸素濃度結晶の場合、酸素析出が抑制される方向に変わるので、さらに低欠陥化が可能である。従来は、酸素濃度が約 1.3×10^{18} 以上になると、酸素析出が避け難かった。

【0051】本発明によれば、酸素濃度が約 1.3×10^{18} cm $^{-3}$ 以上であっても、炭素濃度を低減することにより、酸素析出を低減することができる。より現実的には、酸素濃度は 1.4×10^{18} ~ 1.8×10^{18} cm $^{-3}$ が好ましい。

【0052】図7は、本発明者らが先に提案したSi結晶成長用つばの構造を示す。図7(A)は、るつばの外観を示す斜視図である。また、図7(B)は、るつばの構成を示す断面図である。

【0053】石英るつば31は、グラファイトるつば32によって保持される。結晶成長温度が高いため、石英るつばのみではSiメルトを収容した石英るつばの強度が不足する。このため、グラファイトるつば32により、るつばの強度を増加している。グラファイトるつば32には、通常3つのスリット33が形成されている。図には2つのスリットを示した。

【0054】グラファイト表面を露出しておく、グラファイトから蒸発するCがSiメルト中に混入する。このため、成長Si結晶のC濃度を低減することが困難になる。このため、グラファイトるつば32の表面はSiCコーティング34によって被覆する。グラファイトるつば32の表面をSiCコーティング34によって被覆することにより、グラファイトるつば32からのCの蒸

発が防止される。

【0055】石英るつば31中にSiソース材料を収容し、加熱してSiメルトにする。この状態において、石英るつば31からSiメルトにO₂が供給され、Siメルト中のCと結合し、CO₂またはCOとなって蒸発する。このように、Siメルト中に酸素を供給することにより、SiメルトのC濃度が低減する。

【0056】このとき、SiメルトにCが供給されると、Siメルト中のC濃度はある値以上には低下しなくなる。高温に保持される部分のC含有部材は、コーティング等を施すことにより、Cを蒸発させないようにすることが望まれる。

【0057】たとえば、ヒータとしてカーボン（グラファイト）ヒータを用いるが、このカーボンヒータ表面にもSiCコーティングを形成し、ヒータからCが蒸発しないようにする。

【0058】また、ヒータ外側には非常に大きな表面積を有するグラファイト繊維からなる断熱材が配置されるが、このグラファイト繊維の断熱材の表面から多量のCO、CO₂等が発生する。しかし、グラファイト繊維の全表面にSiC等のコーティングを形成することは現実的には不可能である。

【0059】このCO、CO₂がSiメルトに到達することを防ぐため、グラファイト繊維断熱材を包む壁を形成し、かつこのグラファイト断熱材を収容する空間にバージガスを流し、CO、CO₂と共に排気する。

【0060】また、成長結晶にCが侵入することを防止するため、成長結晶直上にバージチューブを取付け、バージガスを流して成長結晶表面を保護する。このバージガスは、Siメルト上にも流れ、Siメルト表面も保護する。

【0061】このような方法で成長したSi結晶の炭素濃度を放射化分析法で測定したところ、 $3.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ （固化率：15%）、 $5.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ （固化率：70%）が得られた。すなわち、従来の 10^{11} cm^{-3} レベルを下回る炭素濃度を有するSi結晶が得られた。

【0062】本発明者らは、Si結晶の更なる低炭素濃度化を目指し、上述のるつば構造を改善した。図1は、本発明の実施例によるSi結晶成長装置を示す。図1（A）は結晶装置の断面構成を示し、図1（B）はるつばの拡大断面図である。

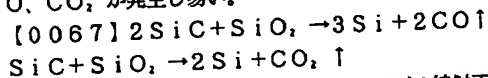
【0063】図1（A）において、内側の石英るつば1と外側のグラファイトるつば3で構成されたるるつば5は、シャフト6に支持されてチャンバ17中に配置される。なお、シャフト6はチャンバ17外に配置されたモータ7によって回転駆動される。

【0064】るつば5は、図1（B）に拡大して示すように、所定のコーティングを施されている。外側のグラファイトるつば3の全表面は、SiCコーティング4によ

って覆われている。このSiCコーティング4によってグラファイトるつば3からのCの蒸発が防止される。

【0065】さらに、内側の石英るつば1の全外側表面は、Si、N、コーティング2によって覆われている。このSi、N、コーティングは、O、Cの透過を遮断する機能を有する。なお、Si、N、コーティングはるつばと接する面を覆えばよい。るつば内側のSiメルトと接する面には、Si、N、コーティングは設けない。

【0066】図7に示したるつば構造においては、内側の石英るつばが外側のグラファイトるつば表面のSiCコーティングに接していた。この構成によれば、高温下では石英るつばと接するグラファイトるつばのSiCコーティングからSiCが次の反応によって分解し、CO、CO₂が発生し易い。



すなわち、石英るつばとグラファイトるつばの接触面において、CO、CO₂が発生し、Siメルト中に溶け込むことができる。

【0068】Siメルト中のC濃度を著しく低く抑制した状態においては、このようにるつばから供給されるC濃度は無視できない大きさであり、Siメルト中のC濃度低減を制限してしまう。

【0069】本構成においては、石英るつば1外側表面をSi、N、コーティング2が被覆しているため、石英るつば1はSiCコーティング4と直接接触しない。石英るつばから発生するOは、Si、N、コーティング2によって遮蔽され、SiCコーティングには到達しない。

【0070】したがって、るつば5は、Siメルトに酸素のみを供給する。供給された酸素は、Siメルト8中に溶融しているCと会合すると、CO、CO₂となってメルト外に排出される。

【0071】るつば5の周囲には、SiCコーティングを備えた筒状のグラファイトヒータ13が配置されている。このヒータ13に所定の電流を流すことにより、るつば5を所定温度に加熱する。

【0072】ヒータ13とチャンバ17の間には、カーボンファイバ断熱材15が配置され、チャンバ17の加熱を防止している。ただし、カーボンファイバ断熱材15は、極めて広い表面積を有し、CO、CO₂を発生する。発生したCO、CO₂がSiメルト8に接すると、Siメルト8にCが導入されてしまう。

【0073】このため、まずカーボンファイバ断熱材15をチャンバ17の内壁との間に閉じ込めるため、SiCコートをしたグラファイトのシールド19がヒータ13と断熱材15との間に配置され、断熱材15を収容する部屋を画定する。また、チャンバ17には排気孔25を形成し、シールド19には通気孔を形成する。

【0074】Siメルト8には、シード結晶10を接触

10

20

30

40

50

させ、引き上げることによって成長結晶11を育成する。この成長結晶11を包むように、SiCコーティングを備えた高融点金属のバージチューブ21が上方から下方に突き出すように配置されている。チャンバ17には、バージ用Arガスを供給するための配管22が接続されている。

【0075】配管22から供給されたArバージガスは、バージチューブ21から下方に吹き出し、成長結晶11、Siメルト8表面付近のCO、CO₂を速やかに除去すると共に、シールド19の通気孔を通り、断熱材15から発生するCO、CO₂を伴って排気孔25から排気される。

【0076】ヒータ13によってつば5内を1400℃以上の温度に加熱し、シード結晶10をSiメルト8に接触させ、シード結晶10をSiメルトから引き上げることにより、成長結晶11が育つ。なお、結晶成長中つば5はモータ7によって回転される。

【0077】シード結晶10は、W線9でつり下げられ、結晶成長中上方に引き上げられる。なお、固液界面を一定位置に保つため、結晶成長に伴い、つば5を液面の移動分僅かに上方に移動させるようにシャフト8を駆動してもよい。

【0078】グラファイト製構造部材をコートするコーティングは、SiCに限らず、チタンカーバイド(TiC)、ニオブウムカーバイド(NbC)、タンタルカーバイド(TaC)、ジルコニアカーバイド(ZrC)等の他の炭化物であってもよい。

【0079】これらのコーティングは、少なくとも100μmの厚さに形成することが好ましい。石英るつば1の外側表面を被覆するSi、N、コーティング2も、少なくとも100μm厚さに形成する。

【0080】バージチューブ21は、Wの他、モリブデン(Mo)、グラファイト等で形成してもよい。バージチューブがグラファイトの場合には、少なくとも厚さ100μmの上述の炭化物コーティングを設けることが好ましい。

【0081】このように、内面で酸素を供給するが、外面でOとCを完全に遮蔽したるつばを用いることにより、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以下の炭素濃度を有するSi結晶を成長することが可能となる。

【0082】図1に示すSi結晶成長装置を用いたSi結晶の具体的成長を説明する。まず、成長炉の空焼きを行なう。空焼き時には石英るつばを設置しない。この空焼きの目的は、SiCコーティングを施したホットゾーン内のグラファイト構造物表面に吸着している水分を除去することである。

【0083】まず、Ar流雰囲気(約10 torr)でヒータ温度を多結晶シリコンの溶解時に必要な1600℃まで上昇し、約5時間保持する。次にAr流を止め、炉内圧力を約 10^{-2} torrまで低下させ、1時間保持

する。

【0084】最後に炉内にN₂を約10 torr流し、1時間維持した後、ヒータの電流を切り、炉を冷却する。ここでN₂を流す理由は、水分の混入を防止するためである。

【0085】空焼きの後、炉を開放し、多結晶シリコンをチャージするが、このとき全てのホットゾーンが大気と接触する。大気と接触した表面は、大気中の水分を吸着する危険性がある。N₂は高温ではArよりやや活性なため、ホットゾーン表面に吸着され、SiCが大気中の水分を吸着することを防ぐ。

【0086】続いて、多結晶シリコンのチャージを行なう。標準的な石英るつばは、直径約40 cmであり、標準チャージ量は約45 Kgである。多結晶シリコンのチャージ終了後、炉内を約 10^{-2} torr程度まで真空排気し、炉にリーク等の異常がないことを確認した後、直ちにヒータに電流を流し、多結晶シリコンの溶解を開始する。

【0087】ヒータ表面は、SiCでコーティングされているが、入力電流が同じときには通常のグラファイトヒータとほとんど同じ熱量を発生し、ほとんど同じ温度に到達する。多結晶Si溶解中のその後の成長プロセスにおいても、電力の入力値は従来の成長と同様でよい。

【0088】加熱後約4時間で全ての多結晶シリコンが溶解する。Siメルトを結晶成長に適切な温度分布に制御した後、結晶成長を開始する。6インチウエハを製造する場合は、直径を $15.7 \pm 0.2 \text{ cm}$ 以内に制御しつつ、長さ85 cmに成長した後、径を徐々に細らせ、テールを形成して成長を終了する。

【0089】SiCコーティングを設けたホットゾーンは、従来のグラファイトホットゾーンの約3倍の価格となるが、SiCの酸化速度はグラファイトの数百分の1であるため、酸化による劣化は従来のグラファイト製ホットゾーンより極めて遅い。したがって、価格的にもさほど高価なホットゾーンとはならない。

【0090】以上の手順でシリコンインゴットを製造した後、通常の加工工程を行なう。すなわち、粗斬り、外周研削、スライス、ラッピング、研磨の各工程を行ない、シリコンウエハを得る。

【0091】図2は、上述の工程で得られたシリコン結晶中の炭素濃度を示すグラフである。横軸に固化率を示し、縦軸に放射化分析による炭素濃度を示す。固化率80%のサンプルにおいても、炭素濃度は測定限界の $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以下であった。この固化率80%のサンプルの炭素濃度が仮に $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であった場合、固化率が80%以下の各サンプルについて予測される炭素濃度は破線ようになる。

【0092】この曲線から予想されるように、固化率55%以下の結晶においては、 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以下の炭素濃度が保証される。このように製造したSiウエ

ハは、そのまま使用に供することもできるが、その上にエピタキシャル層等をさらに形成することもできる。

【0093】図8は、シリコンウエハ41の上にエピタキシャル42を形成したエピタキシャルウエハの構成を示す。エピタキシャル層42は、ボロン(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、またはインジウム(In)等のp型不純物を添加したp型シリコン結晶、または磷(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)等のn型不純物を添加したn型シリコン結晶層である。シリコンウエハ41はノンドープでもp型またはn型にドープした結晶でもよい。

【0094】図9は、表面にドーピングを行なったウエハを示す。ウエハ41は上述の方法により作成したシリコンウエハであり、その表面に上述のようなp型またはn型の不純物をドーピングしたドーピング層43が形成されている。

【0095】シリコン結晶の上には、シリコンのみでなく、他の種々の半導体をエピタキシャルに成長させることができる。図10はヘテロ接合ウエハの構成例を示す。シリコンウエハ41の表面上に、ガリウム結晶層45とアルミニウム-ガリウム砒素結晶層46とが交互に成長され、ヘテロ接合構造を構成している。ヘテロ接合の数は適宜増減することができる。

【0096】このような構成は、たとえばHEMT集積回路を形成するのに利用することができる。なお、各層に適宜不純物をドーピングできることは自明であろう。なお、図10においては、シリコンウエハの上にガリウム砒素層とアルミニウムガリウム砒素層を形成したが、ヘテロ接合を形成する半導体はこれら制限されない。たとえば、ガリウム磷等の他のIII-V族化合物半導体層を形成することもできる。

【0097】III-V族化合物半導体はシリコンと比べ、機械的強度に劣るが、シリコン基板上にIII-V族化合物半導体層を成長することにより、全体として機械的強度に優れたIII-V族半導体装置を提供することが可能となる。

【0098】図11は、ヘテロ接合ウエハの他の構成例を示す。シリコンウエハ41の上にシリコン-ゲルマニウムバッファ層47を形成した後、シリコン結晶層48とシリコン-ゲルマニウム結晶層49が交互に成長されている。

【0099】図12は、SOIウエハの構成例を示す。SOI型半導体装置は、誘電分離した半導体素子を作成することができるため、高速用半導体装置等に期待される構造である。

【0100】シリコンウエハ41の上に、シリコン酸化膜51が配置され、その上に薄いデバイス層を形成するシリコン結晶層52が配置されている。このような構成は、シリコンウエハ41とシリコン酸化膜51を備えた他のシリコンウエハを熱的に接着し、デバイス層を形成

するシリコンウエハを研磨することによって作成することができる。接着剤による接着を用い、同様の構造を作成することもできる。

【0101】SOIウエハは、シリコン結晶でシリコン酸化膜を挟んだ構造を有するため、シリコン結晶と酸化膜の熱膨張率の差に起因する歪みが界面に蓄積される。このため、デバイスプロセス中の熱処理によって変形し易い欠点を有する。

【0102】上述のような機械的強度に優れたシリコンウエハを用いることにより、SOIウエハの機械強度を向上することができる。このため、熱応力起因の不良率を下げるることができる。

【0103】上述のように、炭素濃度を低減したシリコン結晶は結晶性に優れると共に機械的強度を高く維持することができる。このため、シリコンの弾性的性質を利用した各種デバイスに有利に利用することができる。

【0104】図13は、シリコンを用いた加速度センサの構成例を示す。シリコン結晶部材55は、保持部55cから厚さを薄く成形したカンチレバー部55bを介して、可動電極となる可動部55aに連続している。

【0105】可動部55aの上下には、固定電極57がガラス基板56に固定して配置されている。また、可動部55aの左側には、他の固定電極58が配置されている。可動部55aが上下に変位すると、容量が変位に伴って変化する。可動部55aと固定電極58の対向面はそれぞれ角部を形成するように研磨され、可動部55aが上下に移動するとき、その容量を大幅に変更する。

【0106】固定電極57、58は、検出回路59に接続され、容量変化を検出する。検出された容量変化は、増幅器61を介してパルス幅変調回路62に供給される。パルス幅変調回路62の出力は、インバータ63を介して検出回路59にフィードバックされている。固定電極からの一方の信号は、低域ろ波器64を介してゼロ点測定範囲調整回路65に供給されている。

【0107】このような加速度センサにおいて、シリコン結晶部材55を、上述のように炭素濃度が低く、かつ機械的強度に優れたシリコン結晶で形成することにより、感度が高く耐久性に優れた加速度センサを提供することができる。

【0108】図14は、シリコン結晶を利用した集積化質量流量制御装置の構成例を示す。図14(A)はバルブが閉じた状態を示し、図14(B)はバルブが開いた状態を示す。

【0109】シリコン結晶部材155は、リング状に厚さを薄くしたダイヤフラム部155bを有し、その中央に弁として働く肉厚部155aを有する。また、ダイヤフラム部155bの外側には固定部材として機能する肉厚部155cが形成されている。

【0110】このようなシリコンウエハ155は、中央の肉厚部155aにガラスアクチュエータ158aが固

定され、その外側の肉厚部にピエゾアクチュエータ161a、161bが固定されている。

【0111】ピエゾアクチュエータ161a、161b、…、およびガラスアクチュエータ158aは、支持用ガラス基板158aに共通に固定されている。また、シリコン結晶部材155の上方には、ガラス部材157が配置され、シリコンウエハ155との間にガス流路163を形成している。

【0112】ガラス部材157には開口164が形成されており、ガラス部材157下のガス流路と連絡する。ガス流路中には、熱型フローセンサ165が配置されている。

【0113】ピエゾアクチュエータ161に電圧を印加しない状態で、シリコンウエハ155中央の肉厚部155bがガラス基板157の開口を閉じ、流路を遮蔽する。ピエゾアクチュエータ161に電圧を印加すると、ピエゾアクチュエータは伸び、ガラス基板158bを介してガラスアクチュエータ158aを下方に駆動する。このガラスアクチュエータの移動により、肉厚部155aが上方のガラス基板157から離れ、ガス流路を上方

のガス流路に連続させる。

【0114】このような質量流量制御装置において、機械的強度に優れたシリコンウエハを用いることにより、流量の変化幅が大きく、耐久性に優れた質量流量制御装置を提供することができる。

【0115】以上、限られた実施例につき、本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。シリコン単結晶を用いたほぼ全ての半導体装置および機械的機構に本発明を利用することができる。

【0116】その他、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なのは当業者に自明であろう。

【0117】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、C濃度が低く、結晶欠陥が少ないSi結晶が得られる。

【0118】さらに、酸素析出物濃度を低く保ち、かつ機械的強度に優れたSi結晶が得られる。このようなSi結晶を種々の半導体装置や機構部材に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例によるSi結晶成長装置を示す断面図である。

【図2】図1に示す成長装置で成長したSi結晶の酸素濃度の測定例を示すグラフである。

*【図3】Si結晶中のキャリアのライフタイムの酸素濃度依存性を示すグラフである。

【図4】Si結晶の冷却速度と析出酸素量との関係を示すグラフである。

【図5】酸素析出量の酸素濃度に対する濃度依存性を示すグラフである。

【図6】酸素析出量の酸素濃度依存性を示すグラフである。

【図7】本発明者らの先の提案によるSi結晶成長用つばの構成を示す斜視図および断面図である。

【図8】本発明の実施例によるシリコンウエハの構成を示す断面図である

【図9】本発明の実施例によるシリコンウエハの構成を示す断面図である

【図10】本発明の実施例によるヘテロ接合半導体ウエハの構成を示す断面図である。

【図11】本発明の実施例によるヘテロ接合半導体ウエハの構成を示す断面図である。

【図12】本発明の実施例によるSOIウエハの構成を示す断面図である。

【図13】本発明の実施例による加速度センサの構成を概略的に示す断面図である。

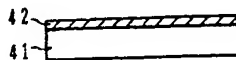
【図14】本発明の実施例による集積化質量流量制御装置の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 石英るつば
- 2 Si、N、コーティング
- 3 グラファイトるつば
- 4、14 SiCコーティング
- 5 (複合)るつば
- 6 シャフト
- 7 モータ
- 8 Siメルト
- 9 タングステン(W)線
- 10 シード結晶
- 11 成長結晶
- 13 グラファイトヒータ
- 15 カーボンファイバ断熱材
- 17 チャンバ
- 19 シールド
- 21 バージチューブ
- 25 排気孔

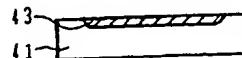
【図8】

エピタキシャルウエハ



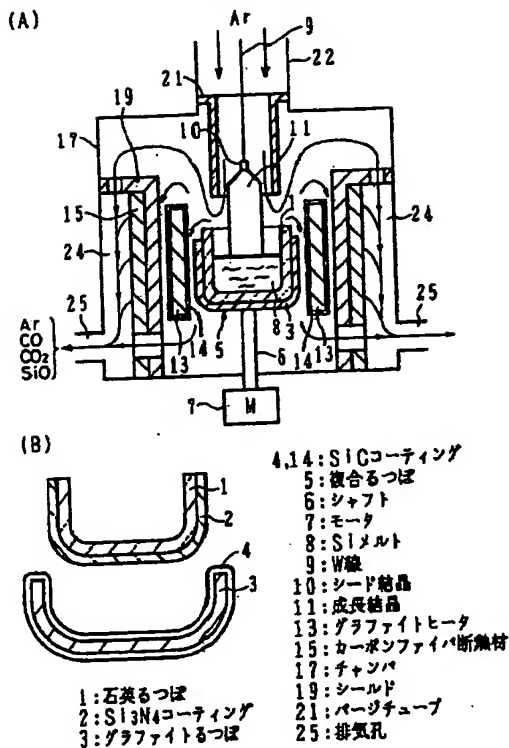
【図9】

ウエハ



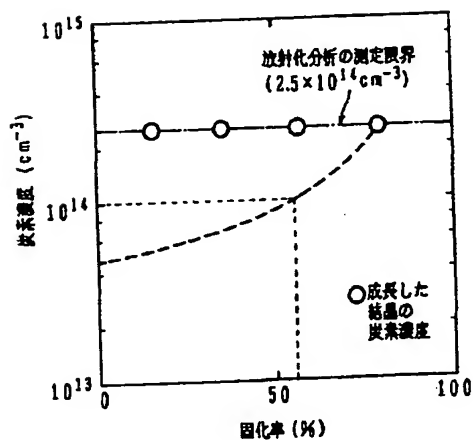
【図1】

Si結晶成長装置

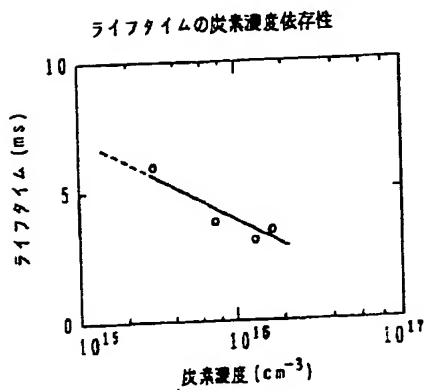


【図2】

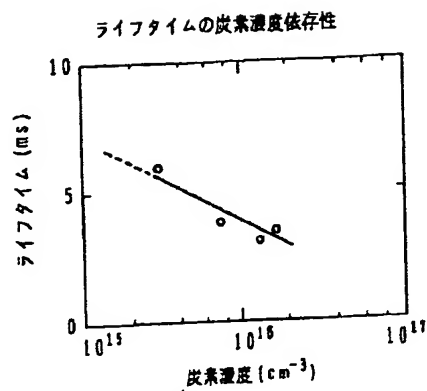
シリコン結晶中の炭素濃度



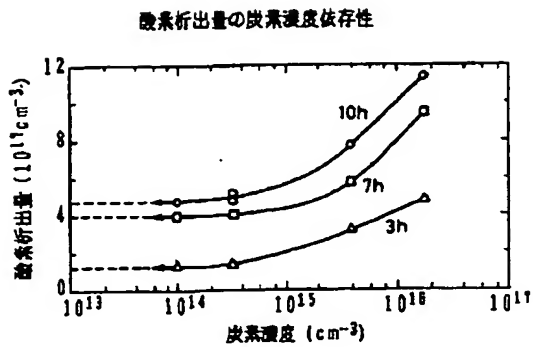
【図3】



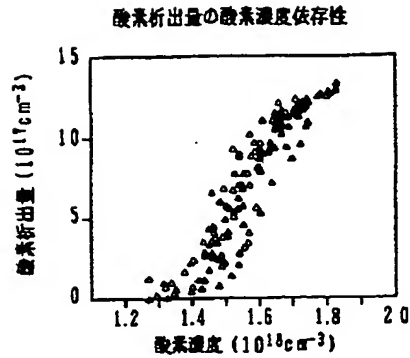
【図4】



【図5】



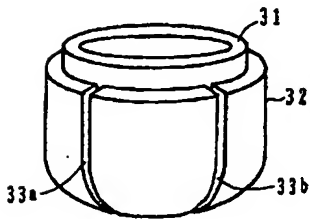
【図6】



【図7】

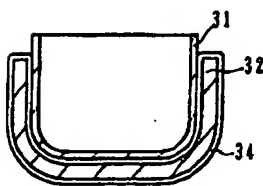
Si結晶成長用ろつば

(A)



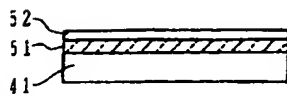
31:石英ろつば
32:グラファイトろつば
33a, 33b:スリット

(B)



34:SiCコーティング

【図12】

SiO₂エハ

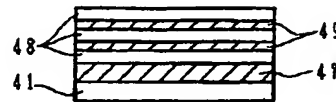
【図10】

ヘテロ接合



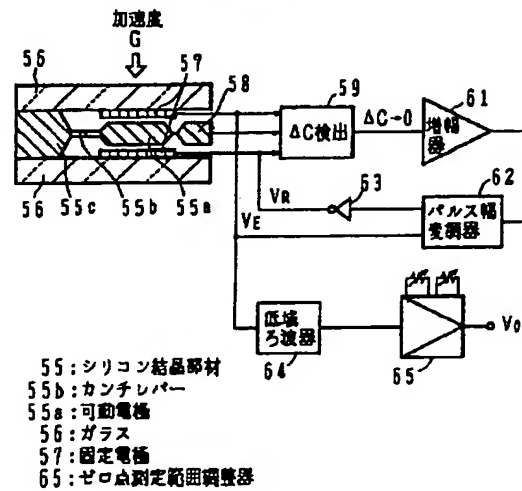
【図11】

ヘテロ接合



【図13】

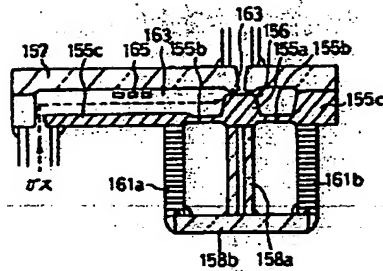
加速度センサー



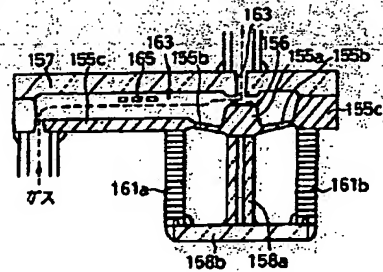
【図14】

集積化質量流量制御装置

(A)



(B)



156: バルブ 161a, 161b: ピエゾアクチュエータ
 157, 158: ガラス部材 165: 熱型フローセンサ

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 30 B 29/06

識別記号

庁内整理番号

C 8216-4G

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.